

DERWENT-ACC-NO: 2000-667319  
DERWENT-WEEK: 200065  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non aqueous electrolytic secondary battery, useful as power source for backup of apparatus, consisting of lithium contained manganese oxide and at least one kind of compound

PATENT-ASSIGNEE: SEIKO INSTR INC[DASE]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0367882 (December 24, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000243445	September 8, 2000	N/A	010	H01M 010/40

A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000243445A	N/A	1999JP-0187817	July 1, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/02; H01M004/58 ; H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000243445A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A non aqueous electrolytic battery consists of a positive electrode, a negative electrode, a non aqueous solvent, an electrolyte containing support salt, a separator and a gasket member.

DETAILED DESCRIPTION - A non aqueous electrolytic battery consists of a positive electrode, a negative electrode, a non aqueous solvent, an electrolyte containing support salt, a separator and a gasket member.

The positive electrode active material consists of a lithium contained manganese oxide of formula  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . The negative electrode active material consists is selected from one or more of molybdenum oxide, a lithium titanate (I), an iron sulfide, and a niobium pentoxide.

USE - Useful as a power source for backup of an apparatus.

ADVANTAGE - Metallic lithium troublesome in terms of handling is not used in an assembly manufacturing process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/11

TITLE-TERMS:

NON AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY USEFUL POWER SOURCE  
APPARATUS  
CONSIST LITHIUM CONTAIN MANGANESE OXIDE ONE KIND COMPOUND

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B5;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-E01C1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-202500

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-494583

CLIPPEDIMAGE= JP02000243445A

PAT-NO: JP02000243445A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000243445 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: September 8, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE, SHUNJI	N/A
ONODERA, HIDEHARU	N/A
SAKAI, TSUGIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEIKO INSTRUMENTS INC	N/A

APPL-NO: JP11187817

APPL-DATE: July 1, 1999

INT-CL (IPC): H01M010/40;H01M004/02 ;H01M004/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coin-shaped (button-shaped) nonaqueous electrolyte secondary battery capable of resisting a reflow temperature.

SOLUTION: A lithium-containing manganese oxide expressed by  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is used as a positive-electrode active material, a molybdenum oxide expressed by a general expression of  $\text{MoO}_x$  (2

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243445

(P2000-243445A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/58		4/58	D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-187817

(22) 出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)

(31) 優先権主張番号 特願平10-367882

(32) 優先日 平成10年12月24日(1998.12.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 渡邊 俊二

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコーインスツルメンツ株式会社内

(72) 発明者 小野寺 英晴

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコーインスツルメンツ株式会社内

(74) 代理人 100096286

弁理士 林 敬之助

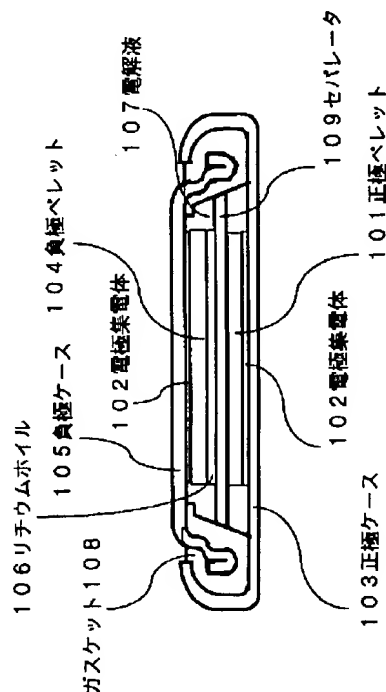
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リフロー温度に耐えうるコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウム含有マンガン酸化物を、負極に  $\text{MoO}_x$  ( $2 \leq x \leq 3$ ) の一般式で表される酸化モリブデン、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  ( $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,  $1.6 \leq y \leq 2.2$ ) の一般式で表されるチタン酸リチウム、硫化鉄または五酸化ニオブを用い、さらに、非水溶媒は常温での沸点が  $200^\circ\text{C}$  以上のものとし、支持塩はフッ素を含有する物質とし、セパレータはガラス繊維または熱変形温度が  $230^\circ\text{C}$  以上の樹脂とし、ガスケットは熱変形温度  $230^\circ\text{C}$  以上の樹脂とすることで、リフロー温度に耐え、しかも電極との組み合わせにおいても電池性能を損なわないことを特徴とする非水電解質二次電池とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水溶媒、支持塩を含む電解液とセパレータ、ガasketの部材からなる非水電解質電池において、正極活物質が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガン酸化物からなり、負極活物質が酸化モリブデン、チタン酸リチウム、硫化鉄、五酸化ニオブから選ばれる少なくとも1種の化合物からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記非水電解質二次電池の使用状態におけるチタン酸リチウムが、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ で表され、前記式中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$ である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記正極または負極に用いられる活物質の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上で、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径のものを40%以上含まない、かつ前記非水溶媒の常圧での沸点が $200^\circ\text{C}$ 以上であり、かつ前記支持塩がフッ素を含有し、かつ前記セパレータがガラス繊維または熱変形温度 $230^\circ\text{C}$ 以上の樹脂からなり、かつ前記ガasketが熱変形温度 $230^\circ\text{C}$ 以上の樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記非水溶媒が、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン(γBL)選ばれる単独または複合物であり、かつ前記支持塩が、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )ら選ばれる単独または複合物であり、かつ前記樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記酸化モリブデンが一般式 $\text{MoO}_x$ ただし、 $2 \leq x \leq 3$ で表されることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な物質を負極及び正極の活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いるコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来よりコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池は、高エネルギー密度、軽量であるといった特徴により、機器のバックアップ用の電源としての用途が増加している。従来のコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池のほとんどは、何等かの形で負極正極の活物質にリチウムを加える必要があった。例えば、負極にリチウム-アルミニウム合金と正極に3V級のリチウム含有マンガン酸化物を用いた電池の場合、負極のアルミニウムにリチウムを圧着する必要があった。また、負極に

炭素と正極に3V級のリチウム含有マンガン酸化物を用いた電池の場合、正極にリチウムを電気化学的に挿入する必要があった。

【0003】該電池においては、電池の気密、液密、および正・負極缶の絶縁を保つガasketの材質が極めて重要である。従来ガasket材質としては、耐薬品性、弾力性、耐クリープ性にすぐれ、成形性がよく、射出成形可能で安価なポリプロピレンが用いられてきた。該電池は、主にメモリーバックアップ電源として用いる場合、該電池にハンダ付用の端子を溶接した後、メモリー素子とともにプリント基板上にハンダ付されることが多い。従来、プリント基板上へのハンダ付は、ハンダこてを用いて行なわれていたが、機器の小型化あるいは高機能化にともない、プリント基板の同一面積内に搭載される電子部品を多くする必要が生じハンダ付のためにハンダこてを挿入する隙間を確保することが困難となってきた。また、ハンダ付け作業もコストダウンのため自動化が求められていた。

【0004】そこであらかじめプリント基板上のハンダ付を行なう部分にハンダクリーム等を塗布しておきその部分に部品を載置するか、あるいは、部品を載置後ハンダ小球をハンダ付部分に供給し、ハンダ付部分がハンダの融点以上、例えば、 $200 \sim 230^\circ\text{C}$ となるように設定された高温雰囲気の中炉内に部品を搭載したプリント基板を通過させることにより、ハンダを溶融させてハンダ付を行なう方法が用いられている(以下リフローハンダ付という)。従来の構成のコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池では、耐熱を考慮した材料が用いられていないため、リフローハンダ付時に電池としての機能が損なわれるという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように従来のコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池のほとんどは、製造工程において何等かの形で負極正極の活物質にリチウムを加える必要があったため、製造上、取扱いにくいリチウムの金属を使わなければならなかった。リチウムを金属の状態に加えるためには、さまざまな工程や設備が必要であった。例えば、リチウムを打ち抜きにより加える場合は、抜き型等にリチウムが付着しやすいため拭き取り等のメンテナンスをたびたび行う必要があった。また、危険物であるリチウムを保管する設備も必要であった。

【0006】また、製造工程において何等かの形で負極正極の活物質にリチウムを加えたものはリフローハンダ付けにおいて安定性を欠いていた。例えば、3V級のリチウム含有マンガン酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を正極とし、リチウム-アルミニウム合金を負極とするコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池では、リフローハンダ付時、ほとんどの組み合わせの電解液や耐熱性の電池部材において電解液とリチウム合金が反応して、急激な膨

らみや破裂が起こってしまう。

【0007】また、3V級のリチウム含有マンガ酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を正極とし、リチウムを接触または電気化学的にドーブした炭素を負極とするコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池においても、電解液とリチウムがドーブした負極が反応して、急激な膨らみや破裂が起こってしまう。さらに、従来のコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池では、電解液、セパレータ、ガスケットともリフロー温度に絶えうるものとなっていないため、沸騰や溶解が起こってしまうという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な課題を解決するため、移動可能なリチウムを含む酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガ酸化物からなる正極活物質として用いた。負極としては、酸化モリブデン、チタン酸リチウム、硫化鉄または五酸化ニオブを電極として用いた。

【0009】移動可能なリチウムを含む酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガ酸化物や酸化モリブデンはリフロー温度でも電極と急激な反応をしにくい。そこで、リフローハンダ付けを可能とする電池とするため、さらに、電池の構成要素である電解液、セパレータ、ガスケットにおいても耐熱性があり、しかも電極との組み合わせにおいても電池性能を損なわないものをあらゆる検討の結果見つけ出した。それにより、リフロー温度に絶えうるコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池を提供することができた。

【0010】

【発明の実施の形態】移動可能なリチウムを含む酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガ酸化物を用いることにより、製造工程で活物質にリチウムを加える必要がなくなった。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極として用いると、初期の電圧は約3Vであるが、電圧をかけること（充電）によりリチウムが移動し4Vとなる。移動したリチウムを吸蔵するように負極側に酸化モリブデン、チタン酸リチウム、硫化鉄または五酸化ニオブを用いると電池電圧が3～2V程度の電池を作ることができる。

【0011】リチウム-アルミニウム合金または、リチウムを接触または電気化学的にドーブした炭素や酸化物を負極とすると電解液と負極が200℃を越えるリフロー温度において急激な反応が起こることが、われわれの実験により確認できた。一方、リチウムを原料の合成段階で焼成等により、予め含ませた酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガ酸化物は、リフロー温度においても、電解液と急激に反応しないことがわかった。

【0012】そこで、移動可能なリチウムを含む $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガ酸化物からな

る正極活物質と、酸化モリブデン、チタン酸リチウムまたは五酸化ニオブをからなる負極活物質を電極として用いることとした。それにより、充放電時に移動するリチウムイオンをリフロー温度で不安定なリチウム合金または、リチウムを接触または電気化学的にドーブした炭素や酸化物の負極に頼らなくてよくなった。

【0013】正極活物質として用いる $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガ酸化物は、移動可能なリチウムを含む酸化物であり、リフロー温度で安定であることが確認できた。また、LiとMnの組成比は10%前後変動することも可能で、サイクル特性などを改善することができるが、そのようなものを用いることも本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0014】また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に他の元素添加し、容量およびサイクル特性を改善することが可能である。このようなリチウム含有酸化物を用いることも本発明の範囲を逸脱するものではない。本発明で用いる活物質の平均粒子サイズは、リフローハンダ付け用途意外に用いる場合は、500 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは100 $\mu\text{m}$ 以下、特に50～0.1 $\mu\text{m}$ が良い。活物質の形態は、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径1ミクロン以上20ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましく、特に好ましくは、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径3.5ミクロン以上9.5ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましい。更に、上記一次粒子集合体において全体積の80%以上が粒径1ミクロン以上15ミクロン以下であることが好ましく、更に好ましくは全体積の85%以上であり、更に好ましく全体積の90%以上である。比表面積は0.05～100 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは0.1～50 $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に0.1～30 $\text{m}^2/\text{g}$ が良い。

【0015】リフローハンダ付けに用いる場合は、平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 以上で、10 $\mu\text{m}$ 以下の粒径のものを40%以上含まないことが好ましいことが実験によりわかった。平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 以下の場合や、10 $\mu\text{m}$ 以下粒径のものを40%以上含む場合は、電解液と急激に反応して電池が膨らんでしまう場合があった。

【0016】一方、負極活物質として用いる酸化物としては、電極電位が1.5V付近であるものを用いた。本発明の酸化モリブデン、硫化鉄は、リフロー温度で安定で、しかも可逆的にリチウムを出し入れでき、電位的にも正極活物質より低い。ただし、硫化鉄を用いる場合は、予め未反応の硫黄分を除去しておく必要がある。

【0017】酸化モリブデン $\text{MoO}_x$ は、 $2 \leq x \leq 3$ 範囲で用いることができる。xが2に近いほど電位は低く、3に近いほど電位は高い。近年では、電池ユーザーの機器側の設定により、電池の充電電圧、出力電圧に幅広い対応が求められている。電池電圧は、正極と負極の

電位差で決定されるため、負極であるモリブデン酸化物  $\text{MoO}_x$  の  $x$  を変化させることにより充電電圧、出力電圧を調整することができる。

【0018】本発明のチタン酸リチウムは、初期容量はアナタース形酸化チタンより劣るが、サイクル寿命の劣化はほとんどない。この原因としては結晶構造の差異が考えられ、アナタース形酸化チタンに比べ、チタン酸リチウムはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが容易であり、このドーブ・脱ドーブによって破壊されにくい結晶形態を構成しているものと推定される。チタン酸リチウムは化学式で表すと  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  となり、化学量論数は  $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,  $1.6 \leq y \leq 2$  のものが良好である。代表的なものとして、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  があり、その他に  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$  あるいは  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$  などがある。

【0019】また、このチタン酸リチウムは、水酸化リチウム等のリチウム化合物と酸化チタン（アナタース）とを混合して  $500$  から  $1000^\circ\text{C}$  の範囲で焼成することにより得られる。X線回折を行うと  $500^\circ\text{C}$  以下では酸化チタン（アナタース）の構造であるが、 $500$  から  $1000^\circ\text{C}$  では  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  に起因する構造であることが分かった。さらに温度を上げ  $1000^\circ\text{C}$  以上で焼成すると  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  に起因する構造が変化してしまうことが分かった。好ましくは、 $700$  から  $950^\circ\text{C}$  の焼成温度がよい。

【0020】電解液は、特に限定されることなく従来の非水二次電池に用いられている有機溶媒が用いられる。上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が用いられ、具体的には、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma\text{BL}$ ）、2メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル、テトラヒドロフラン（THF）、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、アルキル-1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキソラン、2-メ

チルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステルなどの有機溶媒およびこれらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。

【0021】また、上記有機溶媒の他にポリマーを用いることもできる。ポリマーとしては、従来より一般に使用されているものを用いることができ、例えば、ポリエチレンオキサ이드（PEO）、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレングリコールジアクリレート架橋体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフォスファゼン架橋体、ポリプロピレングリコールジアクリレート架橋体、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体、ポリプロピレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体等が好ましく用いられる。

【0022】電解液（非水溶媒）中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物（例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類）などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛化物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温（ $60^\circ\text{C}$  以上）貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は  $50\text{ppm}$  以下、有機過酸化物は  $1000\text{ppm}$  以下であることが好ましい。

【0023】リフローハンダ付けを行うには、電解液として、常圧での沸点が  $200^\circ\text{C}$  以上の非水溶媒を用いることがリフロー温度で安定であることがわかった。リフロー温度は  $250^\circ\text{C}$  程度に上がる場合があるが、その温度で電池内部の圧力が上がっているせいか常圧での沸点が  $204^\circ\text{C}$  の  $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma\text{BL}$ ）を用いた場合でも電池の破裂はなかった。正負極との組み合わせにおいて、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma\text{BL}$ ）選ばれる単独または複合物で用いることが良好であった。

【0024】支持塩としては過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ ]<sub>2</sub>、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などのリチウム塩（電解質）などの1種以上の塩を用いることができる。非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5 \sim 3.0$  モル/1とすることが望ましい。

【0025】リフローハンダ付けを行うには、 $\text{LiCl}$

04等の塩素系のものよりフッ素を含有する支持塩である六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)が、熱的にも電気特性的にも安定であった。ポリマーと支持塩を混合して用いる固体電解質は、溶媒除去法などで作製される。ポリマーと支持塩をアセトニトリルや1、2-ジメトキシエタンなどに溶解した後、本発明のセパレーターに塗布し乾燥する方法である。また、PEOと支持塩を溶解した溶液にポリピロールを分散させ、溶媒を除去する方法もある。メタクリル酸エステルを骨格に持つ複合体(POE-PMMA)では、モノマーと支持塩の混合物を加熱や光照射により重合させることもできる。

【0026】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。リフローハンダ付け用としては、ガラス繊維が最も安定して用いることができるが、熱変形温度が230℃以上のポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドなどの樹脂を用いることもできる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる例えば、5~300μmが用いられる。

【0027】ガasketも通常ポリプロピレン等が用いられるがリフローハンダ付けを行う場合は、熱変形温度が230℃以上の樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドがリフロー温度での破裂等がなく、しかもリフロー後の保存においてもガasketの変形による漏液などの問題がなかった。

【0028】この他、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、が使用できる。また、この材料に10重量%程度以下の添加量でガラス繊維、マイカウイスキー、セラミック微粉末等を添加したものであっても、本実験と同様の効果を発揮することが実験によって判明している。

【0029】電極形状は、電池の形状がコインやボタンの場合、正極活物質や負極活物質の合剤をペレットの形状に圧縮し用いられる。また、薄型のコインやボタンのときは、シート状に成形した電極を打ち抜いて用いてもよい。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。ペレットのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~5t/cm<sup>2</sup>が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0030】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラー

などを添加することができる。導電剤の種類は特に限定されず、金属粉末でもよいが、炭素系のものが特に好ましい。炭素材料はもっとも一般的で、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファネスブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等が使われる。また、金属では、銅、ニッケル、銀等の金属粉、金属繊維が用いられる。導電性高分子も使用される。

10 【0031】炭素の添加量は、混合比は活物質の電気伝導度、電極形状等により異なり特に限定されないが、負極の場合1~50重量%が好ましく、特に2~40重量%が好ましい。炭素の粒径は平均粒径で0.5~50μmの範囲、好ましくは0.5~15μmの範囲、より好ましくは0.5~6μmの範囲にすると活物質間の接触性が良好になり、電子伝導のネットワーク形成が向上し、電気化学的な反応に関与しない活物質が減少する。

20 【0032】結着剤は、電解液に不溶のものが好ましいが特に限定されるものではない。通常、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸中和物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの多糖類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましい。

30 【0033】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。本発明の場合、炭素、ガラスなどの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。電極活物質の集電体としては、電気抵抗の小さい金属板が好まれる。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、タングステン、金、白金、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。ステンレス鋼は二相ステンレスが腐食に対して有効である。コイン、ボタン電池の場合は電池の外部になる方にニッケルめっきすることが行われる。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

40 【0034】負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、タングステン、金、白金、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面に



カーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものの、Al-Cd合金などが用いられる。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

【0035】電極活物質と集電体を導電性の接着剤により固定することも可能である。導電性の接着剤としては、溶剤に溶かした樹脂に炭素や金属の粉末や繊維を添加したものや導電性高分子を溶解したもの等が用いられる。ペレット状の電極の場合は、集電体と電極ペレットの間に塗布し電極を固定する。この場合の導電性接着剤

には熱硬化型の樹脂が含まれる場合が多い。  
【0036】コイン、ボタン電池の場合ガasketと正・負極缶の間にアスファルトピッチ、ブチルゴム、フッ素系オイル、クロロスルホン化ポリエチレン、エポキシ樹脂等の1種または混合物のシール剤が用いられる。シール剤が透明の場合は着色して、塗布の有無を明確にすることも行われる。シール剤の塗布法としては、ガasketへのシール剤の注入、正・負極缶への塗布、ガasketのシール剤溶液へのディッピング等がある。

【0037】本発明の非水電解質二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、携帯電話、ページャー等のバックアップ電源、発電機能を有する腕時計の電源等がある。本発明の電池は除湿雰囲気または、不活性ガス雰囲気中で組み立てることが望ましい。また、組み立てる部品も事前に乾燥することが好ましい。ペレットやシートおよびその他の部品の乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低温風を単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で200ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ50ppm以下にすることが充放電サイクル性向上の点で好ましい。

【0038】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0039】

【実施例】本実施例は、正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物、負極活物質とし $\text{MoO}_2$ を用いた場合である。下記のようにして作製した正極、負極及び電解液を用いた。また、電池の大きさは外径6.8mm、厚

さ2.1mmであった。電池断面図を図1に示した。

【0040】実施例1として、正極は次の様にして作製した。市販の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を粉碎したものに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を重量比 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ：グラファイト：ポリアクリル酸＝88.5：9：2.5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径4.05mmのペレットに加圧成形した。その後、この様にして得られた正極ペレット101を炭素を含む導電性樹脂接着剤からなる電極集電体102を用いて正極ケース103に接着し一体化した後、150℃で8時間減圧加熱乾燥した。

【0041】負極は、次の様にして作製した。市販の $\text{MoO}_2$ を粉碎したものを作用極の活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比70.5：21.5：7の割合で混合して負極合剤とした。合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径4.05mmのペレットに加圧成形したものを用いた。その後、この様にして得られた負極ペレット104を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体2を用いて負極ケース105に接着し一体化した後、150℃で8時間減圧加熱乾燥した。

【0042】電解液107は、PC、EC、DMEの体積比1：1：2混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を1モル/l溶解したもの20μL、電池缶内に封入した。ガasket108は、ポリフェニレンサルファイド製のものをを用いた。同様の方法で、他の活物質、電解液、電池部材を用いたものを作製し評価した。

【0043】結果を表1に示した。表1において、◎は良好な特性を示すもの、○は実用上問題のないもの、△は電池のわずかな膨らみ内部抵抗の上昇があるもの、×は特性上問題があり実用レベルにないものである。表1に記載した実施例について、図2に実施例1、図3に実施例2、図4に実施例3、図5に実施例4の充放電曲線を示した。充電は100μA定電流、3.0V、24時間定電圧保持、放電は50μA定電流、終止電圧0.8Vで行った。

【0044】

【表1】

実施例 No.	正極活物質	負極活物質	電解液									容量	サイクル 特性	リフロー ハンダ 付け
			非水溶媒(体積比)				指示塩(mol/L)							
			PC	EC	γBL	DME	LiClO <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>				
1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1	1		2	1					◎	◎	×
2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1	1		2	1					◎	◎	×
3	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	1		2	1					◎	◎	×
4	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeS	1	1		2	1					◎	◎	×
5	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1	1			1					◎	◎	×
6	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1	1				1				◎	◎	◎
7	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1	1					1			◎	◎	◎
8	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1	1						1		◎	◎	◎
9	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1		1			1				◎	◎	△
10	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1		1				1			◎	◎	◎
11	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1		1					1		◎	◎	◎
12	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	1		1						1	◎	◎	◎
13	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1	1				1				◎	◎	△
14	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1	1					1			◎	◎	◎
15	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1	1						1		◎	◎	◎
16	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1	1							1	◎	◎	◎
17	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1		1			1				◎	◎	△
18	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1		1				1			◎	◎	◎
19	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1		1					1		◎	◎	◎
20	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1		1						1	◎	◎	◎
21	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	1				1				◎	◎	△
22	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	1					1			◎	◎	◎
23	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	1						1		◎	◎	◎
24	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	1							1	◎	◎	◎
25	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1		1			1				◎	◎	△
26	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1		1				1			◎	◎	◎
27	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1		1					1		◎	◎	◎
28	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1		1						1	◎	◎	◎

【0045】表1及び図2から図5に示した結果より、正極活物質がLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表されるリチウム含有マンガン酸化物からなり、負極活物質が二酸化モリブデン、チタン酸リチウムまたは五酸化ニオブから選ばれる非水電解質二次電池は、容量およびサイクル特性において良好な結果を示した。リフローハンダ付けを行うことにおいては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン(γBL)から選ばれるものと、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)から選ばれるものを電解液として用いることにおいて良好な結果を示した。

【0046】酸化モリブデン(MoO<sub>x</sub>)について、xを変化させた実験を行った。

(1) MoO<sub>2</sub>

市販特級試薬をそのまま用いた。

(2) MoO<sub>2</sub>・5

MoO<sub>2</sub>:MoO<sub>3</sub>=1:1の比率で乳鉢を用い混合した後、窒素中700℃、12時間焼成した。

(3) MoO<sub>2</sub>・66

MoO<sub>2</sub>:MoO<sub>3</sub>=1:2を同様の条件で焼成した。

(4) MoO<sub>2</sub>・75

MoO<sub>2</sub>:MoO<sub>3</sub>=1:3を同様の条件で焼成した。

(5) MoO<sub>3</sub>

市販特級試薬をそのまま用いた。

【0047】これらの酸化モリブデンについての電極としての特性を調べた。それぞれの酸化モリブデンを粉砕\*50

\*し、導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比45:40:15の割合で混合して電極合剤とした。この合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径4.05mmのペレットに加圧成形した。その後、この様にして得られたペレットを炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体を用いて正極ケースに接着し一体化した後、150℃で8時間減圧加熱乾燥した。

【0048】一方、負極は、負極ケースにリチウムホイルを圧着することにより作製した。電解液は、PC、EC、DMEの体積比1:1:2混合溶媒にLiClO<sub>4</sub>を1mol/l溶解したものを、電池缶内に封入した。この様にして、電極特性を測定するための電池を作製した。それぞれの特性を図6から図10に示した。図は初回の充放電と3サイクル目の充放電特性を示した。

【0049】酸化モリブデン(MoO<sub>x</sub>)はxを増加することにより電位が上がり、容量が増加する傾向にある。サイクル性はxが小さい方が比較的良好であった。電池電圧は正極と負極の電位差で決まるため、電池として、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の4V系の電極と組み合わせる場合は、xを小さくすれば電池電圧は上がり、xを大きくすれば電池電圧は下がる。酸化モリブデン(MoO<sub>x</sub>)のxを変化させることにより、多様化する電池使用機器の電圧に対する要求に細かく対応することができる。x=2の場合の電池は、図2、表1に示した通りである。x=2以外の酸化モリブデンで電池を作製した場合においても、x=2であるMoO<sub>2</sub>と同様の効果が確認できた。

## 【0050】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、移動可能なリチウムを含む酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガン酸化物からなる正極活物質と、負極としては、酸化モリブデン、チタン酸リチウムまたは五酸化ニオブを電極からなる負極を用いることにより、取扱い上煩雑であった金属リチウムを組立の製造工程で用いなくともよくなった。

【0051】さらに、移動可能なリチウムを含む酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有マンガン酸化物や酸化モリブデンはリフロー温度でも電極と急激な反応をしにくいため、電池の構成要素である電解液、セパレータ、ガスケットにおいても耐熱性があるものを組み合わせることにより、リフロー温度に絶えうるコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池を提供することができた。

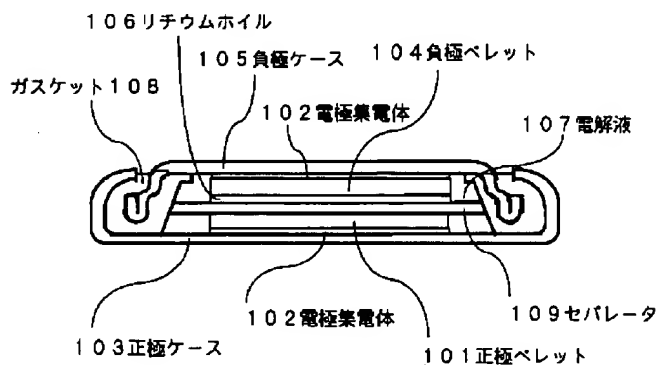
【0052】また、酸化モリブデン( $\text{MoO}_x$ )は $x$ を増加することにより電位が上がる傾向にあることがわかった。電池電圧は正極と負極の電位差で決まるため、実際の電池で $\text{MoO}_x$ を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の4V系の電極と組み合わせる場合は、 $x$ を小さくすれば電池電圧は上がり、 $x$ を大きくすれば電池電圧は下がる。これにより、多様化する電池使用機器の電圧に対する要求に細かく対応することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン型リチウム二次電池の断面図

【図2】正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極活物質とし $\text{MoO}_2$ を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：100 $\mu\text{A}$ 定電流、3.0V、24時間定電圧保持、放電：50 $\mu\text{A}$ 定電流、終止電圧0.8Vで行ったときの充放電特性。

【図1】



【図3】正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極活物質とし $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：100 $\mu\text{A}$ 定電流、3.0V、24時間定電圧保持、放電：50 $\mu\text{A}$ 定電流、終止電圧0.8Vで行ったときの充放電特性。

【図4】正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極活物質とし $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：100 $\mu\text{A}$ 定電流、3.0V、24時間定電圧保持、放電：50 $\mu\text{A}$ 定電流、終止電圧2.0Vで行ったときの充放電特性。

【図5】正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極活物質とし $\text{FeS}$ を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：100 $\mu\text{A}$ 定電流、3.0V、24時間定電圧保持、放電：50 $\mu\text{A}$ 定電流、終止電圧0.8Vで行ったときの充放電特性。

【図6】 $\text{MoO}_2$ の電極特性

【図7】 $\text{MoO}_2 \cdot 5$ の電極特性

【図8】 $\text{MoO}_2 \cdot 66$ の電極特性

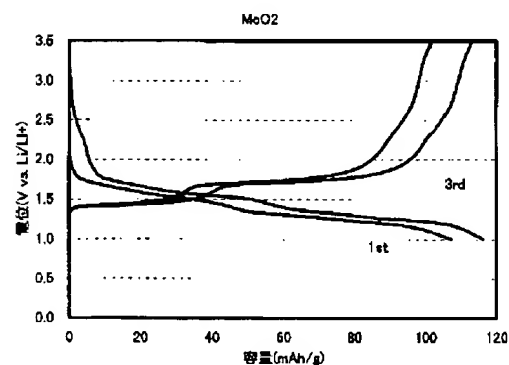
【図9】 $\text{MoO}_2 \cdot 75$ の電極特性

【図10】 $\text{MoO}_3$ の電極特性

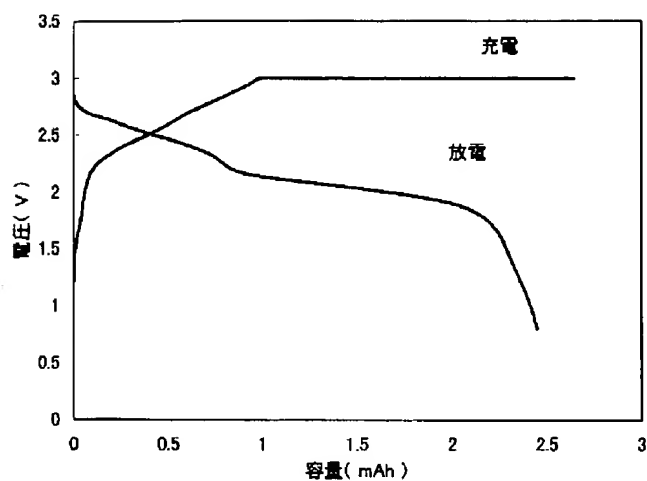
## 【符号の説明】

- 101 正極ベレット
- 102 電極集電体
- 103 正極ケース
- 104 負極ベレット
- 105 負極ケース
- 106 リチウムホイル
- 107 電解液
- 108 ガスケット
- 109 セパレータ

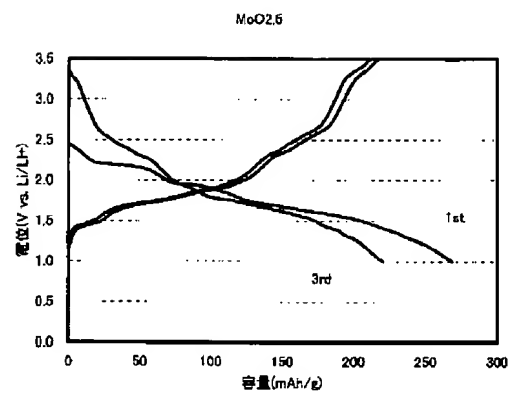
【図6】



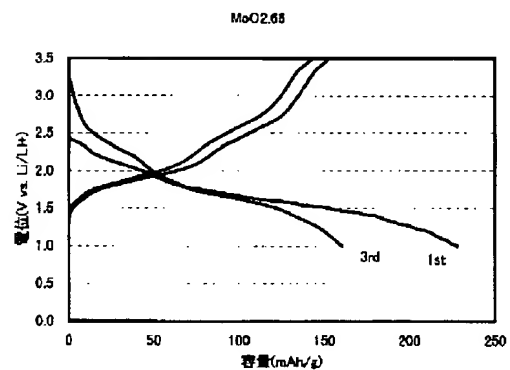
【図2】



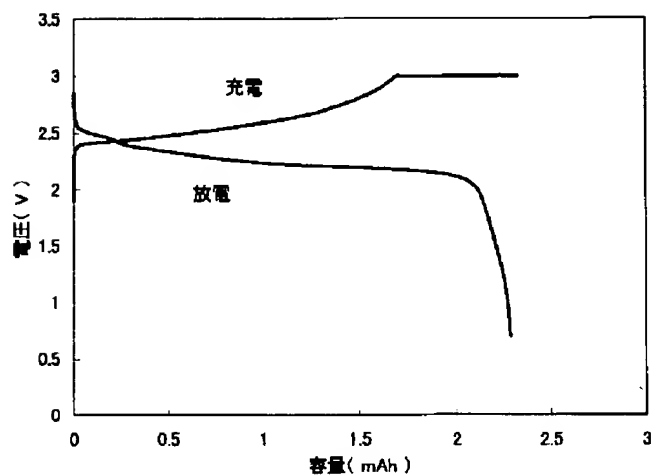
【図7】



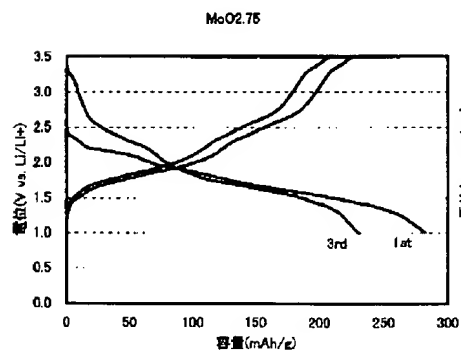
【図8】



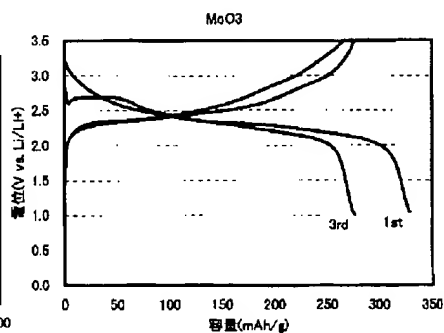
【図3】



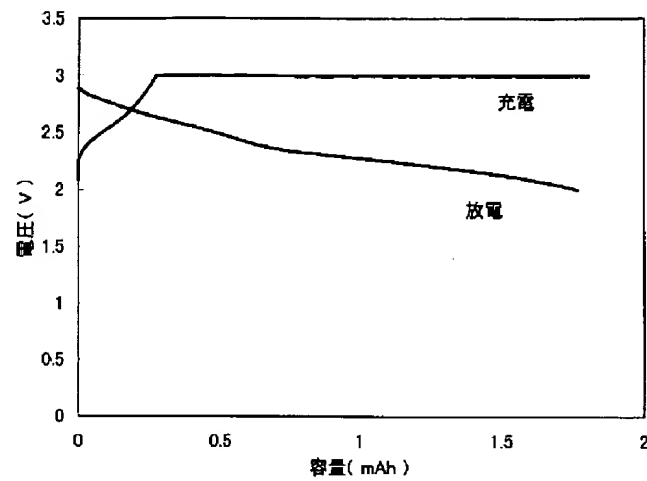
【図9】



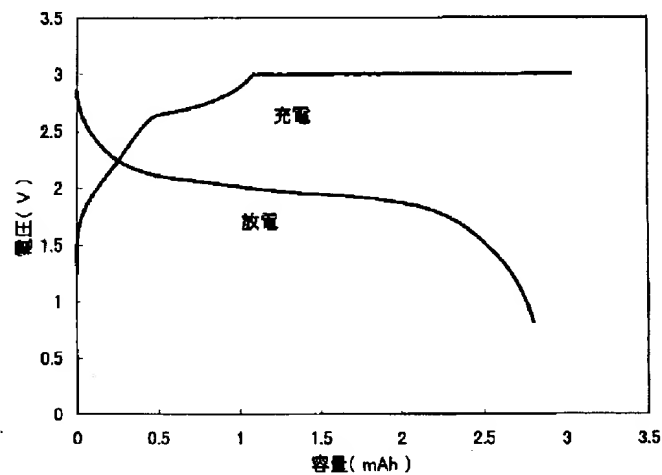
【図10】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 次夫  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコーインスツルメンツ株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04 AA08 AA10 BB04 BB05  
BB06 BB12 BC01 BD00 BD01  
BD02 BD04  
5H014 AA02 AA06 EE01 EE10 HH00  
HH01 HH06 HH08  
5H029 AJ05 AJ12 AJ14 AK03 AL02  
AL03 AL04 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 BJ03 DJ03 DJ04  
DJ15 EJ06 EJ12 HJ02 HJ05  
HJ14 HJ15